

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/080773 A1

(51) 国際特許分類: C10M 149/04,
149/06, 153/02, 169/04, 177/00 // (C10M 169/04, 101:02,
105:02, 105:32, 149:04, 149:06, 153:02), C10N 20:04,
30:00, 30:06, 40:04, 40:08, 40:25, 70:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03780

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-89729 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP
特願2002-93681 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化
成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋
野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 由岐 剛

(YUKI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市
東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式
会社内 Kyoto (JP). 西田 稔 (NISHIDA, Minoru) [JP/JP];
〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番
地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒
532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番
2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FRICTION REGULATOR FOR LUBRICATING OIL AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油用摩擦調整剤及び潤滑油組成物

(57) Abstract: A friction regulator for lubricating oils which comprises an oil-soluble copolymer (A) comprising units of at least one monomer (a) represented by the general formula (1) and units of at least one monomer (b) represented by the general formula (2) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{Q}-(\text{Z}-\text{A}^1)_m-\text{X}$ (1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{CO}-(\text{O}-\text{A}^2)_n-\text{OR}^4$ (2) and having a weight-average molecular weight of 3,000 or higher; a friction regulator composition which comprises the copolymer (A) and at least one member selected from the group consisting of diluents and other additives; and a lubricating oil composition which comprises an oil base and the friction regulator or friction regulator composition. They have an excellent friction-regulating effect and are effective in reducing gearshift shocks. They have a high coefficient of friction which is necessary for power transmission, and have excellent antiwear properties.

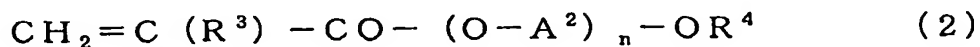
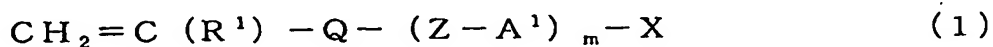
[続葉有]

WO 03/080773 A1



(57) 要約:

本発明は、一般式 (1) で示される少なくとも 1 種の単量体 (a) の単位および一般式 (2) で示される少なくとも 1 種の単量体 (b) の単位を含有し、



3,000以上の重量平均分子量を有する油溶性共重合体 (A) からなる潤滑油用摩擦調整剤；上記共重合体 (A) と、希釈剤および他の添加剤からなる群から選ばれる 1 種以上からなる摩擦調整剤組成物；基油と、上記摩擦調整剤または摩擦調整剤組成物からなる潤滑油組成物を提供する。これらは、摩擦調整効果に優れており、変速ショックを軽減することができる上、動力伝達に必要な摩擦係数が高く、さらに耐摩耗性に優れたものである。

明細書

潤滑油用摩擦調整剤及び潤滑油組成物

技術分野

- 5 本発明は、潤滑油用摩擦調整剤および潤滑油組成物に関する。

詳しくは、自動車用潤滑油の摩擦係数の調整をする摩擦調整剤、摩擦調整剤組成物および潤滑油組成物に関する。

背景技術

- 10 自動車用潤滑油には、変速時の摩擦によるショックを軽減するための摩擦調整剤として、従来、オレイルアミン、ジエタノールアミンの脂肪酸アミド、あるいは脂肪酸エステル（米国特許4, 208, 293号明細書）などが添加されている。

15 発明の要約

本発明の目的は、自動車用潤滑油に改良されたトルク伝達機能を与えることのできる摩擦調整剤を提供することである。

本発明の他の目的は、自動車用潤滑油に変速時のショック低減機能を付与することのできる摩擦調整剤を提供することである。

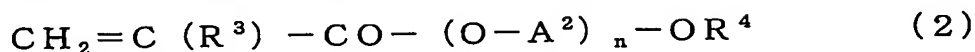
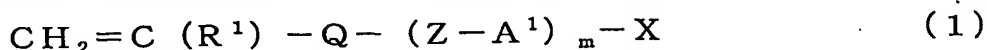
- 20 本発明のさらに他の目的は、変速時のショック低減とともに改良されたトルク伝達機能を有する自動車用潤滑油を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、燃費を低減できる自動車用潤滑油を提供することである。

- 25 本発明のさらに他の目的は、変速時のショック低減とともに改良されたトルク伝達機能を有する変速機油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油、トラクション油またはグリースを提供することである。

本発明に従って上記目的は、一般式（1）で示される少なくとも1種の単量体（a）の単位および一般式（2）で示される少なくとも1種の単量体（b）の単位を含有し、3,000以上の重量平均分子量を有する油溶性共重合体（A）か

らなる潤滑油用摩擦調整剤、によって達成される。



式(1)および(2)において、Xは式 $-\text{PH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ または

- 5 $-(\text{O})_a-\text{P}(=\text{O})_b(\text{OR}^2)_2$ で示される極性基であり、aおよびbの一方は1であり、他方は0または1である。2個の R^2 は同一または異なる、H、炭素数1～24のアルキル基、式 $-(\text{A}^1-\text{Z})_m-\text{Q}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ で示される基または $\text{M}_{1/f}$ (Mはf価のカチオン、fは1または2)である。 R^1 はHまたはメチル基、Zは $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ 、 A^1 は炭素数2～18のアルキレン基であり、mは0または1もしくは2～50の整数である。Qは $-\text{CO}-$ または炭素数1～22の2価の炭化水素基であり、mが0のときはQが炭素数1～22の2価の炭化水素基である。 R^3 はHまたはメチル基、nは0または1～30の整数であり、 A^2 は炭素数2～18のアルキレン基である。 R^4 は炭素数1～32の脂肪族炭化水素基、炭素数5～7の脂環族炭化水素基または炭素数7～15 32のアラルキル基である。複数個ある場合の A^1 、Z、Q、 R^1 、mおよび A^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

発明の詳細な開示

共重合体(A)は、通常3,000以上、好ましくは3,000～500,000、より好ましくは5,000～300,000、特に好ましくは8,000～100,000、最も好ましくは10,000～35,000の重量平均分子量(以下において、Mwと略記する)を有する。本発明におけるMwはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算分子量として測定されたものである。

25 また、共重合体(A)は、油溶性であり、本発明において油溶性とは、40℃において、鉱物油(100℃の動粘度が2.3mm²/s、粘度指数83の鉱物油)100gに、少なくとも1gが均一に溶解することである。5g以上溶解するのが好ましい。

式(1)において、Xが $-(\text{O})_a-\text{P}(=\text{O})_b(\text{OR}^2)_2$ である場合の R^2

のうち、炭素数（以下において、Cと略記する）1～24のアルキル基には、例えばメチル、エチル、*n*-および*i*s*o*-プロピル、*n*-、*i*s*o*-、*sec*-および*tert*-ブチル、*n*-、*i*s*o*-、*sec*-およびネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、*n*-および*i*s*o*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-および*i*s*o*-ノニル、*n*-および*i*s*o*-デシル、*n*-および*i*s*o*-ドデシル、*n*-および*i*s*o*-トリデシル、*n*-および*i*s*o*-テトラデシル、*n*-および*i*s*o*-ペンタデシル、*n*-および*i*s*o*-ヘキサデシル、*n*-および*i*s*o*-オクタデシル、*n*-エイコシル、2-エチルオクタデシル、2-ヘキシルテトラデシル、2-オクチルドデシル、ドコシル、*n*-テトラコシルおよび2-デシルテトラデシル基が含まれる。（A）の摩擦調整効果の観点から好ましいのはC1～4のアルキル基、特にメチルおよびエチル基である。

f 価（*f* は1または2）のカチオンMには、H（プロトン）、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、NH₄、有機アミンカチオン、四級アンモニウムカチオンおよびこれらの2種以上の併用が含まれる。

15 カチオンを構成するアルカリ金属にはリチウム、ナトリウムおよびカリウムなど；アルカリ土類金属にはカルシウムおよびマグネシウムなど；

有機アミンには、一級、二級および三級の脂肪族アミン（C1～20のアルキル基および／またはC2～4のヒドロキシアルキル基を有するアミン：ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミンなど）、脂環族アミン（シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなど）、芳香族アミン（アニリン、トルイジンなど）、芳香複素環アミン（ピリジン、キノリンなど）、複素環アミン（モルホリン、N-メチルモルホリン、ピペラジンなど）；およびこれらの環状アミンのN位のC2～4ヒドロキシアルキル置換体（N-ヒドロキシエチルモルホリンなど）；四級アンモニウムには脂肪族および脂環族四級アンモニウム、例えばテトラ（シクロ）アルキルアンモニウム〔C1～12のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル基など）および／またはシクロアルキル基（シクロヘキシル基など）を有する；4つの（シクロ）アルキル基は、同一でも異なってもよい。〕；が含まれる。（シクロ）アルキル基は、アルキル基および／またはシクロアルキル

基を表し、以下同様の表現を用いる。

カチオンのうち好ましいものは(A)の油溶性の観点から有機アミンカチオン、特に脂肪族アミンカチオンである。

R^2 が $-(A^1-Z)_m-Q-C(R^1)=CH_2$ である場合のQ、Zおよび A^1

5 は、以下のものが挙げられる。

Qの炭素数1~22の2価の炭化水素基には、直鎖および分岐の脂肪族炭化水素基（例えば、メチレン、エチレン、1, 2-プロピレン、1, 3-プロピレン、1, 2-ブチレン、1, 3-ブチレン、1, 4-ブチレン、1, 2-ヘキシレン、1, 6-ヘキシレンおよび1, 2-ドデシレン基）、脂環式炭化水素基（例えば、シクロヘキシレン、シクロヘキシルメチレン、シクロヘキシルエチレンおよびシクロオクチルヘキシレン基）および芳香族炭化水素基（例えば、フェニレン、フェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルヘキシレン、フェニルビスメチレンおよびフェニルビスエチレン基）が含まれる。これらの炭化水素基のうちで好ましいのはC1~10、特にC1~2のものである。

15 Qのうち好ましいのは、目的とするMwを有する共重合体の製造のし易さの観点から好ましいのは脂肪族炭化水素基（特にメチレン基）および特に-CO-である。

Zは-O-であるのが、単量体の製造のし易さの観点から好ましい。

20 A^1 の例には上記Qの2価の脂肪族炭化水素基のうちのC2~18のアルキレン基が含まれる。単量体の製造のし易さの観点から好ましいのはC2~4のアルキレン基である。

$-(Z-A^1)_m-$ は、m個のオキシアルキレン基またはアミノアルキレン基を表す。Qが-CO-のときのmは好ましくは1または2~20、さらに好ましくは1または2~6、特に1である。Qが炭素数1~22の2価の炭化水素基のときのmは0でもよく、好ましくは0または1である。

式(1)における $CH_2=C(R^1)-Q-(Z-A^1)_m-$ のQ、Zおよび A^1 も、上記と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

Xの式 $-(O)_a-P(=O)_b(OR^2)_2$ で示される極性基には、リン酸基、ホスホン酸基、亜リン酸基およびそれらのエステルおよび塩が含まれる。好まし

いのはbが1のもの、特にaもbも1のものである。

(a)のうち、Xが $-(O)_a-P(=O)_b(OR^2)_2$ である単量体の例としては以下の(a1)～(a3)が挙げられる。

(a1) a=1、b=1である単量体；

5 (a11) R^2 がいずれもHのもの：

モノアルケニル(C3～12)ホスフェート[例えばモノ(メタ)アリル、モノ(イソ)プロペニル、モノブテニル、モノペンテニル、モノオクテニル、モノデセニルおよびモノドデセニルホスフェート]、モノ(メタ)アクリロイロキシアルキル(C2～12)ホスフェート[例えばモノメタクリロイロキシエチルホス

10 フェート(以下において、EPMAと略記する)、モノアクリロイロキシエチルホスフェート、およびモノ(メタ)アクリロイロキシイソプロピルホスフェート]、並びにモノメタクリロイルポリ(重合度2～20)オキシエチレンホスフェート(以下、PEPMAと略記)など。市販品としては、共栄社化学株式会社製の「ライトエステルP-1M」(組成はEPMA)およびUni Chemica
15 a1社製の「Phosmer PE」(組成は重合度4～5のPEPMA)など。

(a12) R^2 のうち少なくとも1つがアルキル基のもの：

モノアルケニル(C3～12)モノアルキル(C1～24)ホスフェート[例えばアリルモノメチルおよびアリルモノエチルホスフェート]、モノアルケニル(C3～12)ジアルキル(C1～24)ホスフェート[例えばアリルジメチルお
20 よびアリルジエチルホスフェート]、並びにモノ(メタ)アクリロイロキシアルキル(C2～12)モノアルキル(C1～24)ホスフェート[例えばモノ(メタ)アクリロイロキシエチルモノメチルホスフェート]。

(a13) R^2 のうちの少なくとも1つが $-(A^1-Z)_m-Q-C(R^1)=CH_2$ のもの；

25 ジ(メタ)アクリロイロキシアルキル(C2～12)ホスフェート[例えばジメタクリロイロキシエチルホスフェート(以下、DEPMAと略記)、ジアクリロイロキシエチルおよびジ(メタ)アクリロイロキシイソプロピルホスフェート]。市販品としては、共栄社化学株式会社製の「ライトエステルP-2M」(組成はDEPMA)など。

(a 2) $a = 0$ 、 $b = 1$ である単量体；

(a 2 1) R^2 がいずれもHのもの：

アルケン (C 3～1 2) ホスホン酸 [例えば2-プロペン-1-、1-プロペン、
デセンおよびドデセンホスホン酸]、モノ (メタ) アクリロイロキシアルカン (C 2～1 2) ホスホン酸 [例えばモノ (メタ) アクリロイロキシエタンおよびモノ (メタ) アクリロイロキシイソプロパンホスホン酸]、並びにモノ (メタ) アクリロイルポリ (重合度 2～2 0) オキシエチレンホスホン酸。

(a 2 2) R^2 の少なくとも1つがアルキル基のもの：

10 モノアルキル (C 1～2 4) モノアルケン (C 3～1 2) ホスホネート [例えばモノメチルおよびモノエチル2-プロペン-1-ホスホネート]、ジアルキル (C 1～2 4) アルケン (C 3～1 2) ホスホネート [例えばジメチルおよびジエチル2-プロペン-1-ホスホネート]、並びにモノアルキル (C 1～2 4) モノ (メタ) アクリロイロキシアルカン (C 2～1 2) ホスホネート [例えばモノメチルモノ (メタ) アクリロイロキシエタンホスホネート]。

15 (a 2 3) R^2 のうちの少なくとも1つが $-(A^1-Z)_m-Q-C(R^1)=CH_2$ のもの；

(メタ) アクリロイロキシアルキル (C 2～1 2) (メタ) アクリロイロキシアルカン (C 2～1 2) ホスホネート [例えば (メタ) アクリロイロキシエチル (メタ) アクリロイロキシエタンおよび (メタ) アクリロイロキシプロピル (メタ) アクリロイロキシプロパンホスホネート]。

(a 3) $a = 1$ 、 $b = 0$ である単量体；

(a 3 1) R^2 がいずれもHのもの：

25 モノアルケニル (C 3～1 2) ホスファイト [例えばモノアリル、モノプロペニル、モノデセニルおよびモノドデセニルホスファイト]、モノ (メタ) アクリロイロキシアルキル (C 2～1 2) ホスファイト [例えばモノ (メタ) アクリロイロキシエチルおよびモノ (メタ) アクリロイロキシイソプロピルホスファイト]、並びにモノ (メタ) アクリロイルポリ (重合度 2～2 0) オキシエチレンホスファイトなど。

(a 3 2) R^2 のうち少なくとも1つがアルキル基のもの：

モノアルケニル (C 3 ~ 1 2) モノアルキル (C 1 ~ 2 4) ホスファイト [例えばアリルモノメチルおよびアリルモノエチルホスファイト]、モノアルケニル (C 3 ~ 1 2) ジアルキル (C 1 ~ 2 4) ホスファイト [例えばアリルジメチルおよびアリルジエチルホスファイト]、並びにモノ (メタ) アクリロイロキシアルキル (C 2 ~ 1 2) モノアルキル (C 1 ~ 2 4) ホスファイト [例えばモノ (メタ) アクリロイロキシアルキルエチルモノメチルホスファイト]。

(a 3 3) R^2 のうち少なくとも1つが $-(A^1-Z)_m-Q-C(R^1)=CH_2$ のもの；

ジ (メタ) アクリロイロキシアルキル (C 2 ~ 1 2) ホスファイト [例えばジ (メタ) アクリロイロキシエチルおよびジ (メタ) アクリロイロキシイソプロピルホスファイト]。

(a) のうち、X が $-PH_2$ である単量体 (a 4) としては、

モノアルケニル (C 3 ~ 1 2) フォスフィン [例えばモノアリル、モノプロペニル、モノデセニルおよびモノドデセニルフォスフィン]、モノ (メタ) アクリロイロキシアルキル (C 2 ~ 1 2) フォスフィン [例えばモノ (メタ) アクリロイロキシエチルおよびモノ (メタ) アクリロイロキシイソプロピルフォスフィン]、並びにモノ (メタ) アクリロイルポリ (重合度 2 ~ 2 0) オキシエチレンフォスフィンなど。

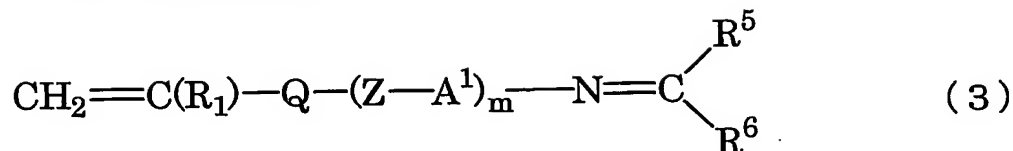
(a) のうち、X が $-NH_2$ である単量体 (a 5) としては、

モノアルケニル (C 3 ~ 1 2) アミン [例えばモノアリル、モノプロペニル、モノデセニルおよびモノドデセニルアミン]、モノ (メタ) アクリロイロキシアルキル (C 2 ~ 1 2) アミン [例えばモノ (メタ) アクリロイロキシエチルおよびモノ (メタ) アクリロイロキシイソプロピルアミン] 並びにモノ (メタ) アクリロイルポリ (重合度 2 ~ 2 0) オキシエチレンアミンなどが挙げられる。

本発明における (A) のうち、単量体 (a 5) を含有する共重合体は、(a 5) を含む単量体混合物を重合させる方法、または (a 5) の前駆体 (a 0) を含む単量体混合物を重合させてなる共重合体 (A 0) を製造しておき、その後に (a 0) の単位を (a 5) の単位に変換する方法により製造することができる。

(a 0) には、一般式 (3) で示される単量体 (a 0 1) および単量体 (a 5)

の塩 (a 0 2) が含まれる。



- 5 式中、 R^1 、 Q 、 Z 、 A^1 および m は一般式(1)におけると同じであり、好ましいものも同様である。 R^5 および R^6 は、同一又は異なる、 H もしくは $\text{C}1 \sim 8$ のアルキル基であるか又は R^5 と R^6 が相互に結合して炭素数 $3 \sim 11$ のアルキレン基となり隣り合った炭素原子と一緒になって環を形成する。 R^5 および R^6 のうちで好ましいのは $\text{C}1 \sim 4$ のアルキル基、さらに好ましいのはメチル、
10 エチルおよび*i* s o o プチル基である。

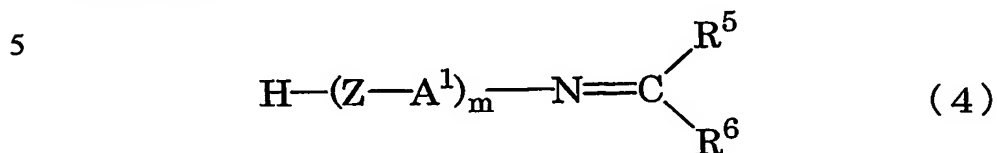
(a 0 1)の例としては、式(3)において、 R^1 および R^5 がメチル基、 R^6 が*i* s o o プチル基、 Q が $-\text{CO}-$ 、 Z が $-\text{O}-$ 、 A^1 がエチレン基、 m が1である単量体(以下、MIBKMAと略記する)が挙げられる。

- 15 (a 0 1)の単位を含有する(A 0)は $\text{N}=\text{C}$ 結合を加水分解することにより $-\text{NH}_2$ 基に変換できる。加水分解は、水、アルカリ性水溶液もしくは酸性水溶液で $40 \sim 120^\circ\text{C}$ で $1 \sim 20$ 時間加熱攪拌することで行われる。

- アルカリ性水溶液としては、前記アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニアまたは前記脂肪族アミンの水溶液(濃度: 10 重量%以下)が使用できる。酸性水溶液としては無機酸または $\text{C}1 \sim 4$ の有機酸の水溶液(濃度: 10% 以下)が使用できる。無機酸としては炭酸、硫酸、塩酸、硝酸、ホウ酸およびリン酸など、有機酸としては $\text{C}1 \sim 4$ のカルボン酸(例えば蟻酸、酢酸、
20 プロピオン酸および酪酸)が使用できる。

- 加水分解したのち、 $-\text{NH}_2$ が酸の塩を形成している場合は、酸をイオン交換樹脂などにより除去することによって $-\text{NH}_2$ に変換することができる。 $-\text{NH}_2$
25 $-\text{NH}_2$ 基であることにより、塩のままである共重合体に比べて基油との親和性が良好になる。加水分解方法のうち好ましいのは生成する共重合体が塩を形成しないので製造工程が簡略であるという観点から、水もしくはアルカリ水溶液で、つまり酸の非存在下で、加水分解する方法であり、さらに好ましいのは、水で加水分解する方法である。

(a 0 1) は、例えばQが—C O—の場合は、(メタ) アクリル酸またはそのエステルもしくはアミド形成性誘導体 (C 1～6のアルキルエステル、酸ハライドおよび酸無水物が含まれる) と、下記一般式 (4) で示されるシッフ塩基から得られる。



式中、 R^5 、 R^6 、Z、 A^1 およびmは前記一般式 (3) におけると同じである。

(a 0 2) の単位を含有する (A 0) はイオン交換樹脂などで酸成分を除去することにより— NH_2 基を有する共重合体に変換することができる。

— NH_2 基を有する (A) のうち、好ましいのは (a 0 1) を用いた前駆体から得られる (A) である。

(a) のうち好ましいのは、摩擦調整効果の観点から、(a 2)、(a 5) および特に (a 1) である。(a 1) のうち、好ましいのは (a 1 1)、(a 1 3) および (a 1 1) と (a 1 3) の併用、とりわけEPMA、DEPMA、PEPMAおよびこれらの併用である。併用の場合、好ましいのは50%以上、特に60～95%の (a 1 1) と (a 1 3) との併用である。上記および以下において、%は特に限定しない限り重量%を表す。

一般式 (2) において、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、メチル基が好ましい。 A^2 はC 2～18のアルキレン基であり、例えば上記の A^1 と同様の基が挙げられ、好ましいものも同様である。nは、0または1～30の整数であり、好ましくは0または1～10、さらに好ましくは0である。

R^4 の炭素数1～32の脂肪族炭化水素基としては、C 1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基、C 2～32の直鎖もしくは分岐のアルケニル基が挙げられる。

アルキル基としては前述のアルキル基の他にヘキサコシル、オクタコシル (2-ドデシルヘキサデシルなど)、トリアコシル並びにドトリアコシル基 (2-テトラデシルオクタデシル基など) ; アルケニル基としては、ビニル、(メタ) アリル、イソプロペニル、プテニル、オクテニル、デセニル、ドデセニル、ペンタ

デセニル、オクタデセニル、ドコセニル、テトラコセニル、オクタコセニルおよびトリアコセニル基；が挙げられる。

5 R^4 のC 5～7の脂環族炭化水素基としては、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチル基など、C 7～32のアラルキル基（アルキル基は直鎖もしくは分岐の基）としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルブチル、フェニルノニルおよびフェニルドデシル基などが挙げられる。

A^2 がC 2～3の場合は、（A）の油溶性の観点から、 n は好ましくは0もしくは1～10の整数、さらに好ましくは0もしくは1、特に0である。

（b）の例には、以下のものが含まれる。

10 （b 1）C 1～7（好ましくはC 1～6、さらに好ましくはC 1～4とくにC 1）のアルキル基、C 2～7（好ましくはC 2～3）のアルケニル基、C 5～7（好ましくはC 6）のシクロアルキル基またはC 7～8のアラルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル：例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート（以下、MMAと略記）、エチル、ブチルおよびヘキシル（メタ）アクリレート
15 ; アリルおよびイソプロペニル（メタ）アクリレート；シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルアクリレートおよびシクロヘキシルメタクリレート（以下、MA-CHと略記）；ベンジルおよびフェニルエチル（メタ）アクリレート。

（b 2）C 8～32（好ましくはC 8～24、さらに好ましくはC 12～24）
20 のアルキル基またはアルケニル基、またはC 9～32（好ましくはC 9～18）のアラルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル：例えば、
ドデシルメタクリレート（以下、MA-12と略記）、テトラデシルメタクリレート（以下、MA-14と略記）、ヘキサデシルメタクリレート（以下、MA-16と略記）、オクタデシルメタクリレート（以下、MA-18と略記）、
25 2-デシルテトラデシルメタクリレート（以下、MA-24と略記）、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルおよび2-デシルテトラデシルアクリレート、2-エチルヘキシル、 n -オクチル、デシル、イソデシル、トリデシル、エイコシルおよびテトラコシル（メタ）アクリレート；オクテニル、デセニル、ドデセニルおよびオクタデセニル（メタ）アクリレートなど。

(b 3) (ポリ) アルキレン (C 2 ~ 1 8) グリコールモノアルキル (C 1 ~ 3 2、好ましくはC 1 ~ 8)、アルケニル (C 2 ~ 3 2、好ましくはC 2 ~ 3) もしくはアラルキル (C 7 ~ 3 2、好ましくはC 7 ~ 8) エーテルのモノ (メタ) アクリル酸エステル: アルキレン基、アルキル基、アルケニル基およびアラルキル基としては、前述と同様の基、アルキレングリコールの重合度は、好ましくは 1 ~ 2 0、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 である。

例えば、(ポリ) エチレングリコール (重合度 1 ~ 9) モノメチルエーテル、(ポリ) プロピレングリコール (重合度 1 ~ 5) モノエチルエーテル、エチレングリコールモノー 2-エチルヘキシルエーテルおよびポリプロピレングリコール (重合度 2 ~ 4) モノブチルエーテルモノ (メタ) アクリレートなど。

(b) のうち、好ましいのは (b 1) ~ (b 3) のうちの 2 種以上の併用であり、さらに好ましいのは (b 1) のうちの 1 ~ 2 種と、(b 2) のうちの 2 種以上特に 2 ~ 4 種の併用である。

併用の場合の (b 1) / (b 2) の重量比は、好ましくは 5 0 / 5 0 ~ 2 / 9 8、特に 3 5 / 6 5 ~ 3 / 9 7 である。(b 2) が 5 0 以上であれば (A) が油溶性になりやすく、9 8 以下であれば摩擦調整効果が特に良好に発揮できる。また、(b) 中の [(b 1) + (b 2)] の量は、(b) の重量に基づいて好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 %、さらに好ましくは 1 0 0 % である。

なお、単量体 (b) が、一般式 (2) で示され、式中の n が 0 または 1 であり、R⁴ が炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基または炭素数 7 ~ 8 のアラルキル基である単量体 (b 1) 2 ~ 5 0 重量%と、一般式 (2) で示され、式中の n が 0 または 1 であり、R⁴ が炭素数 8 ~ 3 2 のアルキル基もしくはアルケニル基または炭素数 9 ~ 3 2 のアラルキル基である単量体 (b 2) 5 0 ~ 9 8 重量%からなるものが好ましい。

(A) の重量に基づく (a) の含量は、好ましくは 0. 0 1 ~ 5 0 %、さらに好ましくは 0. 0 5 ~ 4 0 %、特に 0. 1 ~ 1 5 %、最も好ましくは 0. 2 ~ 5 % である。(a) が 0. 0 1 % 以上であれば摩擦調整効果に優れている点で好ましく、5 0 % 以下であれば油溶性になりやすいという観点で好ましい。

(A) の重量に基づく (b) の含量は、好ましくは 5 0 ~ 9 9. 9 9 %、さら

に好ましくは60～99.95%、特に好ましくは80～99.9%、最も好ましくは90～99.8%である。

(A)は、(a)および(b)以外に、必要によりその他の単量体(c)から誘導される構成単位を含有していてもよい。(c)としては以下の疎水性単量体

5 (c1) および親水性単量体(c2)が挙げられる。

(c1) 疎水性単量体

(c11) 芳香族ビニル系炭化水素；

スチレン、置換スチレン(置換基の炭素数1～18) [例えばアルキル置換スチレン(α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、p-エチルスチレン、p-イソプロピルスチレンおよびp-ブチルスチレン)、シクロアルキル置換スチレン(p-シクロヘキシルスチレン)、フェニル置換スチレン(p-フェニルスチレン)、アラルキル置換スチレン(p-ベンジルスチレン)、アシル基置換スチレン(p-アセトキシスチレン)、フェノキシ基置換スチレン(p-フェノキシスチレン)]、ジビニル置換芳香族炭化水素 [例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエンおよびジビニルキシレン] 並びにビニルナフタレンなど。

(c12) 脂肪族ビニル系炭化水素；

C2～30の鎖式アルケン [例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、ジイソブチレン、1-オクテン、1-ドデセン、1-オクタデセンおよびその他の α -オレフィン]、C4～18、好ましくは4～5の鎖式アルカジエン [例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエンおよび1,7-オクタジエン]、およびC6～30の脂環式ビニル系炭化水素 [例えば(ジ)シクロペンタジエン、(ビニル)シクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン、ピネン、リモネンおよびインデン]。

(c13) アルキルアルケニルエーテル；

C1～30の直鎖または分岐アルキル基とC2～4のアルケニル基とのエーテル、例えばアルキルビニルエーテル [例えばメチル、エチルおよびn-ブチルビニルエーテル]、アルキル(メタ)アリルエーテル [例えばメチル、エチルおよ

びn-ブチルアリルエーテル]、アルキル(イソ)プロペニルエーテルが挙げられる。これらのうちで好ましいものは、メチルおよびエチルビニルエーテル、並びにメチルおよびエチルアリルエーテルである。

(c 1 4) (メタ)アクリル酸以外の不飽和カルボン酸の単量体(b)に相当す

5 るエステル；

不飽和モノカルボン酸[(イソ)クロトン酸など]の前記R⁴に相当するエステル、ならびに不飽和ジカルボン酸[マレイン、フマルおよびイタコン酸など]アルキル(C 1~2 4)ジエステル[ジメチル、ジエチルおよびジオクチルマレエート並びにフマル酸ジメチルなど]。

10 (c 1 5) 脂肪族カルボン酸アルケニルエステル；

C 1~3 0、好ましくは2~1 8の直鎖状、分岐状または環状の飽和もしくは不飽和脂肪族モノカルボン酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸およびn-オクタン酸などの直鎖もしくは分岐飽和脂肪族カルボン酸、シクロヘキサン酸、シクロオクタン酸、デカヒドロナフチル酸などの環状飽和脂肪族カルボン酸、並びにオレイン酸、リノール酸およびリノレン酸などの直鎖不飽和脂肪族カルボン酸)のビニル、(メタ)アリルおよび(イソ)プロペニルエステル。

15

(c 1 6) ビニルケトン類；

C 1~8のアルキルもしくはC 6~1 8の芳香環含有炭化水素基とビニル基から構成されるケトン[例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトンおよびフェニルビニルケトン]。

20

(c 1 7) ハロゲン含有ビニル単量体；

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、塩化(メタ)アリルおよびハロゲン化スチレン(モノおよびジクロルスチレン、テトラフルオロスチレンおよび塩化アリルなど)。

25

(c 2) 親水性単量体

(c 2 1) ヒドロキシル基含有ビニル単量体；

(ポリ)アルキレングリコール(重合度1~2 0)モノ(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート(以下、MA

ーHEと略記) およびジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなど]、
ビニルアルコール (酢酸ビニル単位の加水分解により形成される)、C 3～12
のアルケノール [(メタ) アリルアルコール、(イソ) クロチルアルコール、1
ーオクテノールおよび1ーウンデセノールなど]、C 4～12のアルケンジオー
5 ル [1ーブテンー3ーオール、2ーブテンー1ーオールおよび2ーブテンー1,
4ージオールなど]、ヒドロキシアルキル (C 1～6) アルケニル (C 3～10
) エーテル [2ーヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど] 並びにヒドロキシ
ル基含有芳香族ビニル単量体 [pーヒドロキシスチレンなど]。

(c 2 2) アニオン性単量体:

10 (c 2 2-1) カルボキシル基含有ビニル単量体:

不飽和モノカルボン酸 [例えば (メタ) アクリル酸、 α ーメチル (メタ) アク
リル酸、クロトン酸および桂皮酸]、不飽和ジカルボン酸 [例えばマレイン酸、
フマル酸およびイタコン酸]、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル (C 1～24
15 ノエチルおよびマレイン酸モノオクチル]。

(c 2 2-2) スルホン酸基含有ビニル単量体:

C 2～6のアルケンスルホン酸 [ビニルスルホン酸および (メタ) アリルスル
ホン酸など]、C 6～12のビニル基含有芳香族スルホン酸 [α ーメチルスチレ
ンスルホン酸など]、スルホン酸基含有 (メタ) アクリルエステル系単量体 [ス
20 ルホプロピル (メタ) アクリレートおよびスルホエチル (メタ) アクリレートな
ど]、スルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミド系単量体 [2ー (メタ) アクリ
ルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸など]、スルホン酸基と水酸基を含有
するビニル単量体 [3ー (メタ) アクリルアミドー2ーヒドロキシプロパンスル
ホン酸、3ー (メタ) アリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸、3ー (25
メタ) アクリロイルオキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸など]、アルキ
ル (C 3～18) (メタ) アリルスルホコハク酸エステル [ドデシルアリルスル
ホコハク酸エステルなど] など。

(c 2 3) 窒素原子含有単量体:

(c 2 3-1) アミド基含有ビニル単量体:

(メタ) アクリルアミド、モノアルキル (C 1 ~ 4) 置換 (メタ) アクリルアミド、[N-メチル、N-エチル、N-*i* s o -プロピルおよびN-*n* -ブチル (メタ) アクリルアミド]、ジアルキル (C 1 ~ 4) 置換 (メタ) アクリルアミド [N, N-ジメチル、N, N-ジエチルおよびN, N-ジ*n* -ブチル (メタ) アクリルアミド]、およびN-ビニルカルボン酸アミド [N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-*n* -および*i* -プロピオニルアミド] など。

(c 2 3 - 2) 2 ~ 3 級アミノ基含有ビニル単量体：

2 級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、アルキル (C 1 ~ 6) アミノアルキル (C 2 ~ 6) (メタ) アクリレート [t-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル (メタ) アクリレートなど]、C 6 ~ 1 2 のジアルケニルアミン [ジ (メタ) アリルアミンなど]、3 級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、ジアルキル (C 1 ~ 4) アミノアルキル (C 2 ~ 6) (メタ) アクリレート [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなど、ジアルキル (C 1 ~ 4) アミノアルキル (C 2 ~ 6) (メタ) アクリルアミド [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミドなど]、3 級アミノ基含有芳香族ビニル系単量体 [N, N-ジメチルアミノスチレンなど]、含窒素複素環含有ビニル系単量体 [モルホリノエチル (メタ) アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルチオピロリドンなど]。

(c 2 3 - 3) 第 4 級アンモニウム塩基含有ビニル単量体：

前述の (c 2 3 - 2) に記載した 3 級アミノ基含有ビニル単量体を、4 級化剤 (C 1 から 1 2 のアルキルクロライド、ジアルキル硫酸、ジアルキルカーボネート、およびベンジルクロライド等) を用いて 4 級化したものなどが挙げられる。具体的には、(メタ) アクリロイルオキシアルキル第 4 級アンモニウム塩、例えば、(メタ) アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)

アクリロイルオキシエチルメチルモルホリニウムクロライドなど；（メタ）アクリルアミドアルキル第4級アンモニウム塩、例えば、（メタ）アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど；その他の第4級アンモニウム塩基含有ビニル系単量体、例えば、ジメチルジアリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライドなど。

（c 2 3－4）ニトリル基含有単量体：

（メタ）アクリロニトリルなど。

- 10 （c）のうち、摩擦調整効果の観点から、好ましいのは（c 2）、さらに好ましいのは（c 2 1）、（c 2 2－1）および（c 2 3－2）、特に好ましいのは（c 2 1）である。

また、（A）の油溶性を向上させるという観点からは、好ましいのは（c 1）であり、（a）および（b）のみからなる共重合体が油溶性でない場合は、疎水性である（c 1）を使用することが好ましい。

（A）の重量に基づく（c）の重量割合は、摩擦調整効果の観点から好ましくは0～20%、さらに好ましくは0.5～10%、特に好ましくは1～8%である。

（A）は、従来から知られているラジカル重合方法、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、薄膜重合法、噴霧重合法、好ましくは溶液重合法により製造することができる。通常、溶剤中で、開始剤および必要により連鎖移動剤の存在下で（a）、（b）および必要により（c）をラジカル重合させることにより（A）を製造できる。

溶剤には、鉱物油〔溶剤精製油、水素化改質油（例えば、粘度指数100～160の高粘度指数油）、ナフテン系オイル〕並びに合成潤滑油〔炭化水素系合成潤滑油（ポリ α -オレフィン系合成潤滑油など）およびエステル系合成潤滑油〕などの高引火点溶剤（引火点130℃以上）；その他の溶剤〔脂肪族炭化水素（ペンタン、ヘキサン等）、芳香族炭化水素（トルエン、キシレン等）、アルコール系溶剤〔イソプロピルアルコール（以下、IPAと略記）、オクタノール、ブ

タノール等]、ケトン系溶媒（メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等）、アミド系溶媒（N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン等）、スルホキシド系溶媒（ジメチルスルホキシド等）] およびこれらの2種以上の併用が含まれる。好ましいのは、高引火点溶剤、芳香族炭化水素およびアルコール

5 系溶剤、特にIPAである。

開始剤には、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤およびレドックス系開始剤が含まれる。

アゾ系開始剤としては、2，2'－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）（以下、AVNと略記）、2，2'－アゾビスイソブチロニトリル、2，2'－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩（例えば塩酸塩など）、2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）ハイドロクロライド、2，2'－アゾビス（2－メチル－N－（2－ヒドロキシエチル）プロピオンアミドなどが挙げられる。

過酸化物系開始剤としては無機過酸化物 [例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど]、有機過酸化物 [例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジ－t－ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジ（2－エトキシエチル）パーオキシジカーボネート、t－ブチルパーオキシピバレート、t－ヘキシルパーオキシピバレート、t－ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t－ブチルパーオキシネオデカノエート、t－ブチルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシイソブチレート、t－アミルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、1，1，3，3－テトラメチルブチルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、ラウリルパーオキシドなど] が挙げられる。

レドックス系開始剤には、アルカリ金属の亜硫酸塩および重亜硫酸塩（例えば、25 亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウムなど）、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、有機過酸化物などの酸化剤との組合せよりなるものが含まれる。

連鎖移動剤には、例えばメルカプタン類 [n－ラウリルメルカプタン（以下、LSHと略記）、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノールなど]、チオ

カルボン酸類（チオグリコール酸、チオリンゴ酸など）、2級アルコール類（イソプロパノールなど）、アミン類（ジブチルアミンなど）、次亜リン酸塩類（次亜リン酸ナトリウムなど）などが含まれる。

- 5 重合温度は、好ましくは30～140℃、さらに好ましくは50～130℃、特に70～120℃である。重合温度は断熱重合法または温度制御重合法によって制御される。

また、熱による重合開始の方法の他に、放射線、電子線、紫外線などを照射して重合を開始させる方法を採用することもできる。好ましいものは温度制御した溶液重合法である。

- 10 さらに、共重合としては、ランダム付加重合および交互共重合のいずれでもよく、またグラフト共重合およびブロック共重合のいずれでもよい。

本発明における摩擦調整剤組成物は、本発明の摩擦調整剤および希釈剤および／または他の添加剤からなるものである。

摩擦調整剤を希釈剤で溶解・希釈することにより基油への溶解が容易になる。

- 15 希釈剤としては、前述の（A）の製造法において挙げた溶剤が使用でき、重合工程で使用した溶剤を除去せずにそのまま残しておいてもよい。希釈剤のうち、好ましいのは前述の鉱物油、特に水素化改質油である。

摩擦調整剤の希釈剤への溶解は、必要により加熱（好ましくは40～150℃）下に行われる。

- 20 希釈剤を使用する場合の摩擦調整剤組成物中の（A）の含量は好ましくは1%以上、さらに好ましくは20～90%、特に30～80%であり、希釈剤の含量は好ましくは99%以下、さらに好ましくは10～80%、特に20～70%である。

摩擦調整剤組成物における他の添加剤としては共重合体（B）が挙げられる。

- 25 （B）は前述の（b）の単位および必要により前述の（c）の単位を含有し、（a）の単位を含まない共重合体である。

（b）のうち好ましいのは（b1）、（b2）およびこれらの併用であり、さらに好ましいのは（b2）、および（b1）と（b2）の併用であり、特に好ましいのは（b2）のうちの2種以上の併用、およびMMAと（b2）の併用で

ある。

(b 1) を含まず (b 2) からなる (B) は後述の潤滑油組成物において流動点降下作用を発揮できるという観点で好ましく、(b 1) と (b 2) からなる (B) は後述の潤滑油組成物の粘度指数向上効果を発揮できるという観点で好まし

5 い。

(b 1) と (b 2) の併用の場合の好ましい重量比率 ((b 1) / (b 2)) は 2 ~ 50 % / 50 ~ 98 %、さらに好ましくは 10 ~ 35 % / 65 ~ 90 % である。

必要により含有することのできる (c) として好ましいのは (c 1) のうちの
10 (c 1 1)、(c 1 2)、(c 1 4) および (c 1 5)、並びに (c 2) のうちの (c 2 1) および (c 2 3) であり、さらに好ましいのは (c 2 1) および (c 2 3-2) である。

(B) の重量に基づく (c) の割合は通常 0 ~ 20 %、好ましくは 1 ~ 10 % である。

15 (B) の Mw は通常 5,000 ~ 300,000、好ましくは 20,000 ~ 100,000 であり、(b 1) を含まず (b 2) からなる (B) のさらに好ましい Mw は 50,000 ~ 70,000 である。

摩擦調整剤組成物の重量に基づく (B) の割合は、通常 0 ~ 50 %、好ましくは 0 ~ 20 % である。

20 他の添加剤には、さらにその他の任意成分、例えば清浄剤 [スルフォネート系、サリシレート系、フェネート系、ナフテネート系などの Ca や Mg 塩および炭酸カルシウム]、分散剤 [コハク酸イミド系 (例えばビスタイプ、モノタイプ、ボレートタイプ、マンニツヒ縮合物系など)]、抗酸化剤 [ジンクジチオホスフェート、アミン系 (ジフェニルアミンなど)、ヒンダードフェノール系、チオリン酸亜鉛およびトリアルキルフェノールなど)、従来から公知の摩擦調整剤 [長鎖脂肪酸 (例えばオレイン酸)、長鎖脂肪酸エステル (例えばオレイン酸エステル)、長鎖アミン系 (例えばオレイルアミン)、長鎖アミド (例えばオレアミド)]、耐摩耗剤 [例えばモリブデンジチオホスフェート、モリブデンジチオカーバメイトおよびジンクジアルキルジチオホスフェート]、極圧剤 [例えば硫

25

黄リン系、硫黄系、リン系およびクロル系」、消泡剤〔例えばシリコーン油、金属石けん、脂肪酸エステルおよびリン酸エステル〕、抗乳化剤〔例えば4級アンモニウム塩、硫酸化油およびリン酸エステル〕および腐食防止剤〔ベンゾトリアゾールおよび1, 3, 4-チオジアゾリル-2, 5-ビスジアルキルジチオカルバメート〕が含まれる。

これらの添加量は、摩擦調整剤組成物の重量に基づいて、清浄剤は通常0～40%、好ましくは0.1～30%、分散剤は通常0～20%、好ましくは0.2～10%、抗酸化剤は通常0～5%、好ましくは0.1～3%、公知の摩擦調整剤は通常0～5%、好ましくは0.1～3%、耐摩耗剤および極圧剤は通常0～40%、好ましくは0.1～30%、消泡剤は通常0～10,000ppm、好ましくは10～4,000ppm、抗乳化剤は通常0～15%、好ましくは0～1%、並びに腐食防止剤は通常0～3%、好ましくは0～2%である。

摩擦調整剤組成物中のその他の添加剤の合計量は、通常0～60%、好ましくは0.1～4.0%である。

その他の添加剤は、摩擦調整剤組成物として配合された後に基油と配合してもよいが、それぞれを別にして基油に配合してもよく、その場合の配合の順序は特に限定されない。

本発明の摩擦調整剤は、摩擦調整効果のみでなく、摩耗防止効果、分散効果、酸化防止効果および粘度指数向上効果なども発揮することできる。

本発明の摩擦調整剤の用途は、エンジン油（ガソリン用、ディーゼル用など）、変速機油〔ギア油（工業用、自動車用）、自動変速機油（オートマチックトランスミッション油、トロイダルCVT油、ベルトCVT油）〕、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油、トラクション油およびグリースなどに幅広く好適に用いることができるが、好ましくは変速機油、さらに好ましくは自動変速機油、特に好ましくは、自動車用ギア油、自動スリップ制御機構を有する自動変速機用のオートマチックトランスミッション油およびベルトCVT油への使用であり、省燃費性に優れ、シャダー性にも悪影響を及ぼさず、快適性においても効果的である。

本発明の潤滑油組成物は、基油と、上述の摩擦調整剤または摩擦調整剤組成物

からなり、共重合体 (A) を基油の重量に基づいて 0.01 ~ 40 重量%の量含有するものである。

本発明の潤滑油組成物に用いることのできる基油としては特に限定はなく、例えば前述の鉱物油および合成潤滑油などが挙げられ、好ましいのは粘度指数 100 ~ 160 の高粘度指数の鉱物油、炭化水素系合成潤滑油およびエステル系合成潤滑油である。また、基油の好ましい曇点 (JIS K2269) は -5℃以下、さらに好ましくは -15℃ ~ -70℃である。曇点がこの範囲であるとワックスの析出量が少なく低温粘度が良好である。また、基油の動粘度は 100℃において好ましくは 1 ~ 14 mm²/s である。

- 10 本発明の潤滑油組成物において、基油の重量に基づく (A) の含量は、通常 0.01 ~ 40%、好ましくは 0.03 ~ 30% である。

なお、潤滑油組成物がエンジン油として使用される場合には基油の重量に基づく (A) の含量は 0.1 ~ 15%、ギヤ油として使用される場合には 0.1 ~ 15%、自動変速機油 (オートマチックトランスミッション油、ベルト CVT 油など) および作動油の場合は 0.1 ~ 20%、トラクション油の場合は 0.1 ~ 20% であることが好ましい。

また、基油の重量に基づく (A) + (B) の含量は、通常 0.01 ~ 40%、好ましくは 0.03 ~ 30% である。

20 発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例において本発明を説明するがこれに限定するものではない。なお、以下において部は重量部を表す。

[GPCによるMwの測定法]

- 装置 : 東洋曹達製 HLC-802A
- 25 カラム : TSK gel GMH6 2本
- 測定温度 : 40℃
- 試料溶液 : 0.5%のテトラヒドロフラン溶液
- 溶液注入量 : 200 μl
- 検出装置 : 屈折率検出器

標準 : ポリスチレン

[摩擦係数および変速ショック低減性能の測定法]

JASO M348-95の方法で行い、摩擦係数として500サイクル目の
 $\mu_d(1, 800 \text{ rpm})$ 、変速ショックの低減性能として500サイクル目の
5 $\mu_0(3, 600 \text{ rpm}) / \mu_d(1, 800 \text{ rpm})$ を測定する。

μ_0 / μ_d が1.0に近い方が変速ショックの低減効果があり、 μ_d が大きい
方が摩擦係数が大である。

JASO M348-95の方法で行い、摩擦係数として500サイクル目の
 $\mu_d(1, 800 \text{ rpm})$ 、変速ショックの指標として500サイクル目の μ_0
10 $/ \mu_d$ を測定する。 μ_0 / μ_d が1.0に近い方が変速ショックが少なく、 μ_d
が大きい方が摩擦係数大である。

[耐摩耗性の測定法]

SRVを用い、ボールオンディスクでボールの摩耗痕径を測定する。

摩耗痕経：ボールの摩耗痕の縦と横の直径の平均値

15 装置：オプチモール SRV試験機（日本パーカライジング㈱）

ボール：直径10mm

ディスク：直径24mm×厚さ7.9mm

荷重：200N

ストローク幅：2mm

20 振動数：50Hz

試験時間：10分間

実施例1～12

25 攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、滴下ロート、および窒素吹き込み管を備え
た反応容器に、重合溶剤としてIPA2, 500部を仕込み、反応容器の気相部
の窒素置換を行った後に密閉下75～85℃で環流させながら、滴下ロートから
表1に記載の組成の単量体－開始剤溶液を等速度で3時間かけて滴下し、さらに
1時間同温度で熟成した。得られたポリマー溶液を120℃に加熱し、溶媒を減
圧下に除去して、表1に記載の M_w を有する共重合体(A-1)～(A-12)

- 10, 000部を得た。(A-1) ~ (A-12) からなる本発明の摩擦調整剤
5, 200部に、鉱物油(水素化改質油: 100℃の動粘度は2.3 mm²/s、
粘度指数83) 4, 800部を加えて120℃で均一に溶解して希釈し、本発明
の摩擦調整剤組成物(V-1) ~ (V-12) を得た。さらに表1に記載の量の
5 摩擦調整剤組成物と高粘度指数油[「YUBASE 3」(SK Corp. 製)、
粘度指数: 107]を混合して本発明の潤滑油組成物(F-1) ~ (F-12)
を得た。

実施例13および14

- 10 実施例1と同様の反応容器に、表2記載の重合溶剤を仕込み、反応容器の気相
部の窒素置換を行った後に密閉下85℃に昇温し、滴下ロートから表2記載の組
成の単量体-開始剤溶液を等速度で2時間かけて滴下し、さらに2時間同温度で
熟成した。その後、水924部を加えて85℃で2時間加熱攪拌し加水分解した。
つぎに、120℃に昇温し、減圧下で水およびトルエンを留去し、得られた共重
15 合体をメタノールで再沈殿し、メタノール8, 700部で2回洗浄後、100℃
で4時間減圧乾燥して表2記載の量およびM_wの共重合体(A-13)および(A-14)を得た。

- (A-13) または(A-14) からなる本発明の摩擦調整剤に同量の実施例
1と同様の鉱物油を加えて120℃で均一に溶解して希釈し、本発明の摩擦調整
20 剤組成物(V-13) および(V-14) を得た。さらに表2記載の量のこれら
と高粘度指数油(YUBASE 3)を混合して本発明の潤滑油組成物(F-13
) および(F-14) を得た。

比較例1および2

- 25 表2記載の組成の単量体-開始剤溶液および重合溶剤を用い、重合温度を85
℃にし、溶媒を除去しなかった以外は実施例1と同様にして重合を行って共重合
体(B-1) および(B-2) のYUBASE 3溶液を得た。これらの溶液を表
2に示す共重合体/希釈剤の比率になるように、水素化改質油で希釈して、比較
例の摩擦調整剤組成物(Y-1) および(Y-2) を得た。なお、表2における

共重合体／希釈剤の希釈剤には、希釈に用いた水素化改質油と重合に用いた Y U B A S E 3 が含まれる。さらに実施例 1 と同様にしてこれらと高粘度指数油（Y U B A S E 3）を表 2 記載の割合で混合して比較例の潤滑油組成物（Z-1）および（Z-2）を得た。

5

比較例 3

（Z-1）995 部に、オレイルアミンを 5 部添加して比較例 3 の潤滑油組成物（Z-3）を得た。

10

表 1

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
共重合体の品名	A-1	300	300	300	90	50	300	200	200	300	300	-	-
	P-1M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PhosmerPE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300	200
	MMA	1,700	1,600	900	1,600	1,600	2,800	1,180	1,180	1,700	1,700	1,700	1,180
	MA-CH	-	-	2,500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MA-12	5,000	3,600	4,300	3,810	3,850	-	-	-	5,000	5,000	5,000	-
	MA-14	3,000	2,500	-	2,500	2,500	-	-	-	3,000	3,000	3,000	-
	MA-16	-	2,000	2,000	2,000	2,000	3,000	5,000	5,000	-	-	-	5,000
	MA-18	-	-	-	-	-	-	-	3,120	-	-	-	3,120
	MA-24	-	-	-	-	-	3,900	3,120	-	-	-	-	-
	MA-HE	-	-	-	-	-	-	500	500	-	-	-	500
	IPA	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
共重合体のMw	LSH	100	100	100	100	100	100	100	100	250	70	100	100
	AVN	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	共重合体のMw	28,200	28,100	29,500	28,500	28,600	28,800	28,700	28,800	12,000	40,000	28,600	28,900
潤滑油組成物	品名	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12
	摩擦調整剤組成物	220	220	220	220	220	220	220	220	300	180	220	220
	YUBASE 3	880	880	880	880	880	880	880	880	700	820	880	880

単量体 - 開始剤溶液

表 2

			実施例		比較例	
			13	14	1	2
共重合体の品名			A-13	A-14	B-1	B-2
単量体 開始剤 溶液	(a)	MIBKMA	1,275	1,368	—	—
	(b1)	MMA	425	240	2,000	1,275
		MA-CH	—	—	—	—
	(b2)	MA-12	5,525	6,892	3,600	7,225
		MA-14	—	—	3,600	—
		MA-16	935	—	800	—
		MA-18	340	—	—	—
		MA-24	—	—	—	—
	(c)	MA-HE	—	—	—	—
	LSH		85	85	100	100
	AVN		34	34	50	50
重合溶剤		トルエン	1,500	1,500	—	—
		YUBASE 3	—	—	2,500	2,500
共重合体のMw			28,500	27,800	28,500	26,700
共重合体の得量(部)			8,000	7,960	10,000	8,500
共重合体/希釈剤			50/50	50/50	52/48	52/48
潤滑油組成物		品名	F-13	F-14	Z-1	Z-2
		摩擦調整剤組成物	240	240	220	220
		YUBASE 3	760	760	780	780

20 これらの潤滑油組成物について μd 、 $\mu O/\mu d$ および摩耗痕径を測定した。
その結果を表3に示す。

表 3

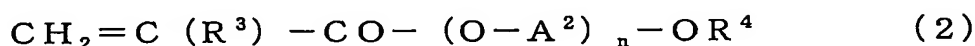
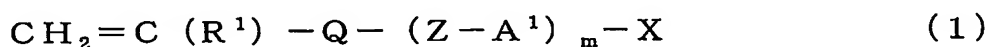
		潤滑油 組成物	μd	$\mu 0 / \mu d$	摩耗痕径 (mm)
実施例	1	F-1	0.143	1.1	0.567
	2	F-2	0.142	1.1	0.560
	3	F-3	0.143	1.1	0.565
	4	F-4	0.143	1.1	0.575
	5	F-5	0.137	1.1	0.582
	6	F-6	0.144	1.1	0.566
	7	F-7	0.145	1.1	0.568
	8	F-8	0.144	1.1	0.569
	9	F-9	0.143	1.1	0.565
	10	F-10	0.135	1.1	0.570
	11	F-11	0.142	1.1	0.576
	12	F-12	0.142	1.1	0.578
	13	F-13	0.134	1.1	0.585
	14	F-14	0.135	1.1	0.585
比較例	1	Z-1	0.118	1.3	0.630
	2	Z-2	0.116	1.4	0.633
	3	Z-3	0.108	1.0	0.600

産業上の利用可能性

本発明の摩擦調整剤、摩擦調整剤組成物および潤滑油組成物は、摩擦調整効果に優れており、変速ショックを軽減することができる上、動力伝達に必要な摩擦係数が高く、さらに耐摩耗性に優れたものである。

請求の範囲

1. 一般式(1)で示される少なくとも1種の単量体(a)の単位および一般式(2)で示される少なくとも1種の単量体(b)の単位を含有し、3,000以上の重量平均分子量を有する油溶性共重合体(A)からなる潤滑油用摩擦調整剤:



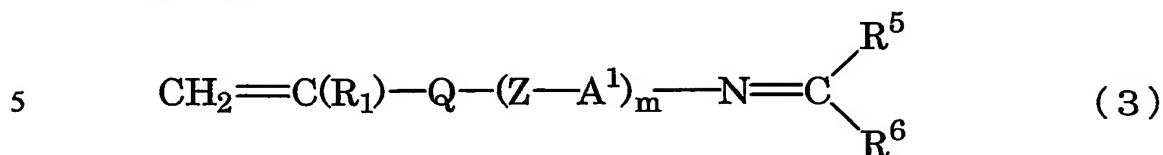
- 式中、Xは式 $-\text{PH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ または $-(\text{O})_a-\text{P}(=\text{O})_b(\text{OR}^2)_2$ で示される極性基であり; aおよびbの一方は1であり、他方は0または1であり; 2個の R^2 は同一または異なる、H、炭素数1~24のアルキル基、式 $-(\text{A}^1-\text{Z})_m-\text{Q}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ で示される基または式 M_1/f のカチオンであり; Mはf価のカチオンであり; fは1または2であり; R^1 はHまたはメチル基であり; Zは $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり; A^1 は炭素数2~18のアルキレン基であり; mは0または1もしくは2~50の整数であり; Qは $-\text{CO}-$ または炭素数1~22の2価の炭化水素基であり; mが0のときはQが炭素数1~22の2価の炭化水素基であり; R^3 はHまたはメチル基であり; nは0または1~30の整数であり; A^2 は炭素数2~18のアルキレン基であり; R^4 は炭素数1~32の脂肪族炭化水素基、炭素数5~7の脂環族炭化水素基または炭素数7~32のアラルキル基であり; 複数個ある場合の A^1 、Z、Q、 R^1 、mおよび A^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

2. Qが $-\text{CO}-$ であり、Zが $-\text{O}-$ である請求の範囲第1項記載の調整剤。

3. Xが式 $-(\text{O})_a-\text{P}(=\text{O})_b(\text{OR}^2)_2$ で示される請求の範囲第1項記載の調整剤。

4. Xが $-\text{NH}_2$ である請求の範囲第1項記載の調整剤。

5. 共重合体 (A) が、一般式 (3) で示される単量体 (a 0 1) から誘導される単位を含有する共重合体 (A 0) を加水分解して得られる請求の範囲第 4 項記載の調整剤:



式中、 R^1 、 Q 、 Z 、 A^1 および m は一般式 (1) におけると同じであり;
 R^5 および R^6 は、同一又は異なる、 H もしくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であるか又は R^5 と R^6 が相互に結合して炭素数 3 ~ 11 のアルキレン基となり隣り
 10 合った炭素原子と一緒になって環を形成する。

6. 共重合体 (A) が、共重合体 (A 0) を酸の非存在下に加水分解して得られる請求の範囲第 5 項記載の調整剤。

15 7. 共重合体 (A) が単量体 (a) から誘導される単位を 0.01 ~ 50 重量% 含有する請求の範囲第 1 項記載の調整剤。

8. 該単量体 (b) が、一般式 (2) で示され、式中の n が 0 または 1 であり、 R^4 が炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基、炭素数 5 ~ 7
 20 のシクロアルキル基または炭素数 7 ~ 8 のアラルキル基である単量体 (b.1) 2 ~ 50 重量% と、一般式 (2) で示され、式中の n が 0 または 1 であり、 R^4 が炭素数 8 ~ 32 のアルキル基もしくはアルケニル基または炭素数 9 ~ 32 のアラルキル基である単量体 (b.2) 50 ~ 98 重量% からなる請求の範囲第 1 項記載の調整剤。

25

9. n が 0 である請求の範囲第 8 項記載の調整剤。

10. (A) が 3,000 ~ 500,000 の重量平均分子量を有する請求の範囲第 1 項記載の調整剤。

11. 請求の範囲第1～10項のいずれかに記載の共重合体（A）と、希釈剤および他の添加剤からなる群から選ばれる1種以上からなる摩擦調整剤組成物。

5 12. 20～90重量%の（A）および10～80重量%の希釈剤からなる請求の範囲第11項記載の組成物。

13. 基油と、請求の範囲第1～12項のいずれかに記載の調整剤または調整剤組成物からなり、共重合体（A）を基油の重量に基づいて0.01～40重量
10 %の量含有する潤滑油組成物。

14. 基油が、粘度指数100～160の高粘度指数の鉱物油、炭化水素系合成潤滑油およびエステル系合成潤滑油からなる群から選ばれる1種以上である請求の範囲第13項記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M149/04, 149/06, 153/02, 169/04, 177/00/(C10M169/04,
101:02, 105:02, 105:32, 149:04, 149:06, 153:02)
C10N20:04, 30:00, 30:06, 40:04, 40:08, 40:25, 70:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M149/04-149/06, 101/02, 105/02-105/06, 105/32-105/48,
153/02, 169/04, 177/00, C10N20:04, 30:00, 30:06, 40:04,
40:08, 40:25-40:28, 70:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 38-9576 B1 (Shell Research Ltd.), 19 June, 1963 (19.06.63), (Family: none)	1-3, 7-14
A	EP 439254 A2 (ROHM AND HAAS CO.), 31 July, 1991 (31.07.91), & AU 9169825 A & CA 2034072 A1 & JP 4-211498 A	1-14
A	JP 5-320618 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), (Family: none)	1-14
A	JP 04-17463 B1 (ROHM AND HAAS CO.), 09 August, 1965 (09.08.65), (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2003 (27.06.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03780

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 36-10331 B1 (NBD Batafushe Petroleum Machappi), 12 July, 1961 (12.07.61), (Family: none)	1-14
A	JP 4-309598 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 02 November, 1992 (02.11.92), (Family: none)	1-14
A	JP 6-184579 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), (Family: none)	1-14
A	JP 7-286189 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), (Family: none)	1-14
A	JP 60-248796 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 09 December, 1985 (09.12.85), (Family: none)	1-14
P,A	JP 2002-302687 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 149/04, 149/06, 153/02, 169/04, 177/00
 //(C10M 169/04, 101:02, 105:02, 105:32, 149:04, 149:06, 153:02)
 C10N 20:04, 30:00, 30:06, 40:04, 40:08, 40:25, 70:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 149/04-149/06, 101/02, 105/02-105/06, 105/32-105/48, 153/02, 169/04, 177/00
 C10N 20:04, 30:00, 30:06, 40:04, 40:08, 40:25-40:28, 70:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 38-9576 B1 (シエル、リサーチ、リミテッド), 1963.06.19 (ファミリーなし)	1-3, 7-14
A	E P 439254 A2 (ROHM AND HAAS COMPANY), 1991.07.31 & A U 9169825 A & C A 2034072 A1 & J P 4-211498 A	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-320618 A (第一工業製薬株式会社) , 1993. 12. 03 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 40-17463 B1 (ローム、アンド、ハース、コンパニー) , 1965. 08. 09 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 36-10331 B1 (エヌ、ウイ、デ、バターフシエ、 ペトロリウム、マーチャツパイ) , 1961. 07. 12 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 4-309598 A (三洋化成工業株式会社) , 1992. 11. 02 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 6-184579 A (三洋化成工業株式会社) , 1994. 07. 05 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 7-286189 A (三洋化成工業株式会社) , 1995. 10. 31 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 60-248796 A (日本石油株式会社) , 1985. 12. 09 (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2002-302687 A (三洋化成工業株式会社) , 2002. 10. 18 (ファミリーなし)	1-14